

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028487 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/02,
7/42, C08F 265/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002849

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : BLIN, Xavier
[FR/FR]; 24, rue de Staél; F-75015 Paris (FR).

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'OREAL-D.I.P.I.,
25-29 quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A BLOCK POLYMER AND A FILM-FORMING AGENT

A2

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERÉ SEQUENCE ET UN AGENT FILMOGENE

WO 2004/028487

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising, in a cosmetically-acceptable organic liquid medium, at least one film-forming linear ethylene block polymer and another film-forming agent. The aforementioned film-forming agent can be dissolved or dispersed in the organic liquid medium. The inventive composition can contain an aqueous phase, in which case the film-forming agent can be dissolved or dispersed in the aqueous phase. The invention also relates to the way in which the combination of one such block polymer and a film-forming agent can be used to improve the performance of said composition on keratinous materials.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, et un autre agent filmogène. L'agent filmogène peut être soluble ou dispersible dans ledit milieu liquide organique. La composition peut contenir une phase aqueuse, auquel cas l'agent filmogène peut être soluble ou dispersible dans la phase aqueuse. L'invention a encore pour objet l'utilisation de l'association d'un tel polymère séquencé et d'un agent filmogène pour améliorer la tenue de ladite composition sur les matières kératiniques.

Composition comprenant un polymère séquencé et un agent filmogène

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres ou des phanères des êtres humains, comme les cheveux, les cils, les sourcils ou 5 les ongles, comprenant un milieu cosmétiquement acceptable contenant un polymère séquencé filmogène associé à un autre agent filmogène.

La composition peut être une poudre libre ou compactée, un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un 10 brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles ou encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau.

Les compositions connues présentent une mauvaise tenue dans le temps et en particulier une mauvaise tenue de la couleur. Cette mauvaise tenue se caractérise par une 15 modification de la couleur (virage, palissement) généralement par suite d'une interaction avec le sébum et/ou la sueur sécrétés par la peau dans le cas de fond de teint et de fard ou d'une interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Ceci oblige l'utilisateur à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.

Une amélioration de la tenue, en particulier de la tenue des rouges à lèvres peut être 20 obtenue en associant une huile volatile à un polymère filmogène, comme les résines de silicone. Cependant, les propriétés de tenue obtenues restent inférieures aux attentes des consommateurs.

Il subsiste un besoin d'un produit cosmétique qui conduise à un dépôt sur les matières 25 kératiniques, en particulier un maquillage, de bonne tenue.

La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit de maquillage du corps, des lèvres ou des phanères d'êtres humains ayant en particulier des propriétés de soin et/ou de traitement non thérapeutique. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou 30 un brillant à lèvres, un fard à joues ou à paupières, un produit pour tatouage, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé qu'en associant un polymère séquencé 35 particulier à un agent filmogène connu, on obtient des compositions cosmétiques qui conduisent à des dépôts sur les matières kératiniques de tenue supérieure aux compositions classiques contenant des filmogènes.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène.

5 En particulier, l'invention a pour objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène soluble dans le milieu liquide organique.

L'invention a pour autre objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène hydrosoluble.

10 L'invention a encore pour autre objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène.

15 L'invention a encore pour autre objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et au moins une dispersion non aqueuse de particules de polymère filmogène.

Le polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène est avantageusement non élastomère. Le polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène est avantageusement

20 exempt de motif styrène.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères la composition tel que définie précédemment.

25

La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau aussi bien du visage que du cuir chevelu et du corps, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, et des phanères comme les ongles, les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

30

De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer la tenue du maquillage sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères.

35

En particulier, dans le cas d'une composition de revêtement des cils ou mascara, une telle composition permet l'obtention, après application sur les cils, d'un film de maquillage présentant une bonne tenue, en particulier à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, aux frottements, notamment des doigts et/ou bien encore aux larmes, à la sueur ou au sébum.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un agent filmogène dans une composition contenant un polymère séquencé tel que décrit précédemment pour obtenir une composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur les lèvres et/ou les phanères à un dépôt de bonne tenue.

Polymère séquencé :

La composition selon la présente invention contient au moins un polymère séquencé. Par 15 polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique. Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu 20 par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

25 Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère filmogène. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

30 Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère non élastomère.

35 Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < à 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< à 30\%$, et $R_{2h} < 50\%$.

5

Plus précisément, le caractère non élastomère du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23±5°C$ et $50±10$

10 % d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100 µm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

15 On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

20

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ε_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)

- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après 25 retour à contrainte nulle (ε_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\varepsilon_{max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{max} \times 100$$

30

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ε_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

35

$$R_{2h} = (\varepsilon_{max} - \varepsilon_{2h}) / \varepsilon_{max} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

5

Selon un autre mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention ne comprend pas de motif styrène. Par polymère exempt de motif styrène, on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids i) de motif styrène 10 de formule $-CH(C_6H_5)-CH_2-$ ou ii) de motif styrène substitué, comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend 15 un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-. Le groupe ester peut être lié à un 20 des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une 25 première séquence et au moins une deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

30

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes.

Dans ce mode de mise en œuvre, les première et deuxième séquences peuvent être 35 reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première 5 séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

- Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.
- 10 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une 15 première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles dans le milieu liquide organique de la composition de l'invention.

Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide organique majoritaire en poids 20 contenu dans le milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et liquide organique majoritaire), étant entendu que :

- 25 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
- ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

- 30 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un seul liquide organique, ce dernier 35 constitue bien évidemment le liquide majoritaire en poids.

Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un liquide organique, c'est-à-dire, au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa). Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est une huile (corps gras) volatile ou non volatile.

5 De préférence, le liquide organique est cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Le milieu liquide organique est cosmétiquement acceptable, en ce sens qu'il est compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

10 Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est le solvant ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tels qu'ils sont décrits ci-après.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvatot de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol, ou l'isododécane.

20 De manière générale, le polymère séquencé peut être incorporé dans la composition à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10%, supérieure à 20% et de préférence encore supérieure à 30% et de préférence encore supérieure à 45% en poids par rapport au poids total de la composition tout en étant faciles à formuler.

25 De façon préférentielle, le polymère séquencé ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

30 De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

35 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Avantageusement, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

5

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n.

On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids (M_w) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

15

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

20

Chaque séquence ou bloc du polymère séquencé est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

25

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des T_g théoriques déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

30

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i (\varpi_i / T_{gi})$$

i

ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{gi} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

35

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences

5 est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

En particulier, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence telles que la première séquence peut être choisie parmi :

10 - a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

et la deuxième séquence peut être choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

15

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et

20 « de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40

25 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

30

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

35 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première

séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou

en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à

10 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg

comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
15 par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment
allant de – 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de –50°C à 0°C à,
tels que décrits plus loin.

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

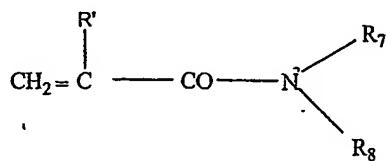
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂.

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

5 et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

10

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

15

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

20

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

25

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

30

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

35

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de – 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et

5 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que

10 décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

15 Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à
20 l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$,
R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel
25 se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂
où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

30 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

35 - et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

5

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

15

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

20

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

25

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

30

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

35

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

5 - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,

lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la 10 première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

15 De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

20 De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

25 Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

30 Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

35 Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

5 Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

- les monomères hydrophiles tels que :
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle(C_1-C_{12})-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

35 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane,

- et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

5

Selon un mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

10

Selon un autre mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

15

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère séquencé est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

20

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

25

Le polymère séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

30

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),

- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,

- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,

35

- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,

- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Premier mode de réalisation

5 Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

10 De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un 15 homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va 20 de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

25 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.
30

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
35

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 5 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 10 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- 15 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

20 Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle;
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 25 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- 30 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

35

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et

5 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 10 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

15

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

20

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle

25 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

30 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

35

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence

polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

5 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 et une masse moyenne en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

10

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

20 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

25 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

30 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/methacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

35 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

5 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

10

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

15

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2,93.

Second mode de réalisation

20

Selon un second mode de réalisation, le polymère séquéncé comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut 25 au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

30 70%.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

- 5 De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou
- 10 ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de
- 15 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à
- 20 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

- 25 Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :
 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de
 - 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- 30 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

- 35 Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 5 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

10 La composition selon l'invention contient de préférence de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) du polymère, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.

Agent filmogène

15 La composition de l'invention contient également au moins un agent filmogène, qui peut être un polymère organique ou minéral. L'agent filmogène, lorsqu'il est un polymère organique, n'est pas un polymère séquencé linéaire filmogène éthylénique tel que décrit ci-dessus.

20 Dans un mode de réalisation, le polymère organique filmogène est au moins un polymère choisi parmi le groupe comprenant :

- les polymères filmogènes solubles dans le milieu liquide organique, en particulier les polymères liposolubles, lorsque le milieu liquide organique comprend au moins une huile,

25 - les polymères filmogènes dispersibles dans le milieu solvant organique, en particulier les polymères sous la forme de dispersions non aqueuses de particules polymères, de préférence des dispersions dans les huiles siliconées ou hydrocarbonées ; dans un mode de réalisation, les dispersions non aqueuses de polymère comprennent des particules polymères stabilisées sur leur surface par au moins un agent stabilisant ;

30 ces dispersions non aqueuses sont souvent appelées « NAD [non-aqueous dispersions] »,

- les dispersions aqueuses de particules de polymères filmogènes, souvent appelées « latex » ; dans ce cas, la composition doit comprendre, outre le milieu liquide organique, une phase aqueuse,

35 - les polymères filmogènes hydrosolubles ; dans ce cas, la composition doit comprendre, outre le milieu liquide organique, une phase aqueuse.

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est un polymère organique filmogène soluble dans le milieu liquide organique.

1/ Polymères solubles dans le milieu liquide organique

5 Lorsque le milieu liquide organique de la composition comprend au moins une huile, l'agent filmogène peut être un polymère soluble dans ladite huile. Dans ce cas, on parle de polymère liposoluble. Le polymère liposoluble peut être d'un type chimique quelconque et peut être notamment choisi parmi:

10 a) les homopolymères et les copolymères liposolubles et amorphes des oléfines, des cyclooléfines, du butadiène, de l'isoprène, du styrène, des éthers, des esters ou amides vinyliques, des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C₄₋₅₀ linéaire, ramifié ou cyclique, et préféablement amorphes. Les homopolymères et les copolymères liposolubles préférés sont obtenus à partir de
15 monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isoctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle, ou des mélanges de ceux-ci. On
20 citera, par exemple, le copolymère d'acrylate d'alkyle/acrylate de cycloalkyle commercialisé par PHOENIX CHEM. sous la dénomination GIOVAREZ AC-5099 ML, et les copolymères de vinylpyrrolidone, tels que les copolymères d'un alkène en C₂ à C₃₀, tel qu'en C₃ à C₂₂, et des associations de ceux-ci, peuvent être utilisés. Comme exemples de copolymères de VP pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer le copolymère de
25 VP/laurate de vinyle, de VP/stéarate de vinyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, de VP/hexadécène, de VP/triacontène ou de VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

Comme copolymères liposolubles particuliers, on peut citer :

30 i) les polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé, des greffons acryliques ou ayant un squelette acrylique, les greffons de silicone tels que le produit commercialisé sous la dénomination SA 70.5 par 3M et décrit dans les brevets US 5 725 882, US 5 209 924, US 4 972 037, US 4 981 903, US 4 981 902, US 5 468 477, et dans les brevets US 5 219 560 et EP 0 388 582.

35 ii) les polymères liposolubles portant des groupements fluorés appartenant à l'une des classes décrites dans le texte ci-dessus, en particulier ceux décrits dans le brevet US 5 948 393, les copolymères de (méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de perfluoroalkyle décrits dans les brevets EP 0 815 836 et US 5 849 318.

iii) les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, de préférence conjuguées (ou diènes). Comme polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, on peut utiliser des copolymères vinyliques, acryliques ou méthacryliques.

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est un copolymère bloc comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène (par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène). Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, voire un copolymère multibloc, en étoile ou radial. Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut comprendre en outre, par exemple, un bloc alkylstyrène (AS), un bloc éthylène/butylène (EB) un bloc éthylène/ propylène (EP), un bloc butadiène (B), un bloc isoprène (I), un bloc acrylate (A), un bloc méthacrylate (MA) ou une association de ces blocs. Le copolymère comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène peut être un copolymère tribloc, et en particulier du type polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la dénomination « Luvitol HSB » par BASF et ceux du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou de manière alternative du type polystyrène/copoly(éthylène/butylène), tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la marque de fabrique « Kraton » par Shell Chemical Co. ou Gelled Permethyl 99A par Penreco, peuvent être utilisés. Des copolymères de styrène-méthacrylate peuvent également être utilisés.

Le copolymère comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène peut être, par exemple, le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS), le Gelled Permethyl 99A-750, le Gelled Permethyl 99A-753-58 (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Gelled Permethyl 99A-753-59 (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Versagel 5970 et le Versagel 5960 de chez Penreco (mélange de polymère en étoile et de polymère tribloc dans l'isododécane), et OS 129880, OS 129881 et OS 84383 de chez Lubrizol (copolymère de styrène-méthacrylate).

35

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est choisi parmi les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du

groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

5

Ces copolymères peuvent être partiellement réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

10

15

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyle vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécylinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

20

25

30

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

35

De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polylaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de téraéthylène glycol.

Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

5 Comme exemples de polymères liposolubles pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer les polyalkylènes, les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, en particulier le polybutène.

b) les polycondensats amorphes et liposolubles, de préférence ne comprenant pas de groupements donneurs d'interactions hydrogène, en particulier les polyesters aliphatiques 10 ayant des chaînes latérales alkyle en C₄₋₅₀ ou bien les polyesters résultant de la condensation de dimères d'acides gras, voire les polyesters comprenant un segment siliconé sous la forme d'une séquence, greffon ou groupement terminal, solides, à température ambiante tel que défini dans la demande de brevet FR 0 113 920, non encore publiée.

15

c) les polysaccharides amorphes et liposolubles comprenant des chaînes latérales alkyl (éther ou ester), en particulier les alkylcelluloses ayant un radical alkyle en C₁ à C₈ saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, tel que l'éthylcellulose et la propylcellulose.

Le polymère filmogène peut être choisi en particulier parmi les polymères cellulosiques 20 tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, ou bien encore les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyral, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les 25 résines aryl-sulfonamide époxy.

Comme polymère filmogène, on peut notamment utiliser la nitrocellulose RS 1/8 sec ; RS 1/4 sec. ; 1/2 sec. ; RS 5 sec. ; RS 15 sec. ; RS 35 sec. ; RS 75 sec. ; RS 150 sec ; AS 1/4 sec. ; AS 1/2 sec. ; SS 1/4 sec. ; SS 1/2 sec. ; SS 5 sec., notamment commercialisée par la société HERCULES ; les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de 30 la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

35 d) les résines silicones solubles ou gonflables par des huiles de silicone. Ces résines sont des polyorganosiloxanes partiellement réticulés qui, en fonction du taux de réticulation, seront solubles ou gonflables par les huiles de silicone de la phase huileuse du milieu

liquide organique. Ces résines silicones peuvent choisies parmi la liste non limitative suivante : résines MQ ou triméthylsiloxy silicates, polysilesquioxane ou polymères réticulés de diméthicone/ vinyldiméthicone.

5 *II/ Dispersions non aqueuses de particules polymères*

La composition peut contenir un agent filmogène choisi parmi les dispersions non aqueuses de particules polymères. Les particules sont généralement sphériques. Avant leur incorporation dans la composition de l'invention, les particules sont généralement dispersées dans une phase grasse liquide physiologiquement acceptable, telle que les huiles hydrocarbonées ou les huiles siliconées. Selon un mode de mise en œuvre, Ces dispersions sont généralement connues comme « NAD » (dispersions non aqueuses) de polymère, par opposition aux réseaux, qui sont des dispersions aqueuses de polymère. Ces dispersions peuvent être notamment sous la forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Dans un mode de réalisation, les nanoparticules ont une taille comprise entre 5 nm et 600 nm. Cependant, il est possible d'obtenir des particules polymères d'une taille allant jusqu'à 1 µm.

L'un des avantages de la dispersion de polymère de la composition de l'invention est la possibilité de varier la température de transition vitreuse (Tg) du polymère ou du système de polymère (polymère plus additif du type plastifiant), et donc de passer d'un polymère dur à un polymère plus ou moins mou, rendant possible l'ajustement des propriétés mécaniques de la composition, selon l'application prévue et en particulier selon le film déposé.

25 Les polymères en dispersion pouvant être utilisés dans la composition de l'invention ont préféablement un poids moléculaire allant d'environ 2000 à 10 000 000, et une Tg allant de -100°C à 300°C, et mieux encore de -50°C à 50°C, et préféablement de -10°C à 100°C.

30 Il est possible d'utiliser des polymères filmogènes, ayant préféablement une faible Tg, inférieure ou égale à la température de la peau et notamment inférieure ou égale à 40°C. On obtient ainsi une dispersion, pouvant former un film lors de son application à un support.

35 On peut citer parmi les polymères filmogènes les homopolymères ou les copolymères acryliques ou vinyliques radicalaires, ayant préféablement une Tg inférieure ou égale à 40°C et notamment allant de -10°C à 30°C, utilisés seuls ou en mélange.

Par l'expression « polymère radicalaire », on entend un polymère obtenu par la polymérisation de monomères contenant une insaturation, notamment une insaturation éthylénique, chaque monomère étant capable d'une homopolymérisation (au contraire des polycondensats). Les polymères radicalaires peuvent notamment être des polymères ou des copolymères vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins un groupement acide et/ou d'esters de ces monomères acides et/ou d'amides de ces acides.

Comme monomères portant un groupement acide, il est possible d'utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique ou l'acide itaconique. L'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique sont utilisés de préférence, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont choisis de manière avantageuse parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (également connus comme (méth)acrylates), par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'un alkyle en C₁-C₂₀ et préférablement en C₁-C₆, les (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'un aryle en C₆-C₁₀, et les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'un hydroxyalkyle en C₂-C₆. Les (méth)acrylates d'alkyle pouvant être cités comportent le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, de 2-éthylhexyle et de lauryle. Les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle pouvant être cités comportent le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle et le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle. Les (méth)acrylates d'aryle pouvant être cités comportent l'acrylate de benzyle ou de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique étant particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Les polymères radicalaires qui sont de préférence utilisés sont les copolymères de l'acide (méth)acrylique et d'un (méth)acrylate d'alkyle, notamment d'un alkyle en C₁-C₄. Plus préférentiellement, on peut utiliser les acrylates de méthyle, éventuellement copolymérisés avec l'acide acrylique.

Les amides des monomères acides pouvant être cités comportent les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl(méth)acrylamides, en particulier d'un alkyle en C₂-C₁₂, tel que le N-éthylacryamide, le N-t-butylacryamide et le N-octylacryamide, les N-dialkyl(C₁-C₄)(méth)acrylamides.

5

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

- 10 Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β-éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.
- 15 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₁-C₂₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.
- 20 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle. Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.
- 25 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.
- 30 Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.
Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.
- 35 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-

alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation
5 ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

10 Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.
Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

15 De manière non limitative, les polymères en dispersion de l'invention peuvent être choisis parmi les polymères ou les copolymères suivants : les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les alkydes ; les polymères ou les copolymères acryliques et/ou vinyliques ; les copolymères acrylique-silicone ; les polyacrylamides ; les polymères siliconés, par 20 exemple les polyuréthanes siliconés ou les acryliques siliconés, et les polymères fluorés et des mélanges de ceux-ci.

25 Le ou les polymère(s) en dispersion huileuse peut(peuvent) représenter (en matière sèche ou matière active) de 0,1% à 60% du poids de la composition, préféablement de 2% à 40% et mieux encore de 4% à 25%. Pour un stabilisant qui est solide à température ambiante, la quantité de matière sèche dans la dispersion représente la quantité totale de polymère et de stabilisant.

30 Les polymères liposolubles ou dispersibles dans la composition de l'invention peuvent également être utilisés en une quantité allant de 0,01% à 20% (en matière active) par rapport au poids total de la composition, tel que par exemple de 1% à 10%, le cas échéant.

III) Dispersions aqueuses de particules polymères

35 Selon un autre mode de réalisation, le polymère filmogène peut être choisi parmi les dispersions aqueuses de particules polymères, dans le cas où la composition selon l'invention comprend une phase aqueuse.

La dispersion aqueuse comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes peut être préparée par l'homme de l'art sur la base de ses connaissances générales, en particulier par une polymérisation en émulsion ou par une mise en dispersion du polymère précédemment formé.

5 Parmi les polymères filmogènes pouvant être utilisés dans la composition selon la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques du type polycondensat ou du type radical, les polymères d'origine naturelle, et des mélanges de ceux-ci.

10

Parmi les polycondensats, on peut également citer les polyuréthanes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthane-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et des mélanges de ceux-ci.

15

Les polyuréthanes peuvent être par exemple un copolymère de polyuréthane aliphatic, cycloaliphatic ou aromatique, de polyurée/polyuréthane ou de polyurée comprenant, seul ou en tant que mélange :

20

- au moins une séquence d'origine polyester linéaire ou ramifiée, aliphatic et/ou cycloaliphatic et/ou aromatique, et/ou

- au moins une séquence d'origine polyéther aliphatic et/ou cycloaliphatic et/ou aromatique, et/ou

- au moins une séquence siliconée, substituée ou non substituée, ramifiée ou non ramifiée, par exemple de polydiméthylsiloxane ou de polyméthylphénylsiloxane,

25 et/ou

- au moins une séquence comprenant des groupements fluorés.

30

Les polyuréthanes tels que définis dans l'invention peuvent également être obtenus à partir de polyesters ramifiés ou non ramifiés ou à partir d'alkydes comprenant des hydrogènes mobiles qui sont modifiés au moyen d'une polyaddition avec un diisocyanate et un composé co-réactif bifonctionnel organique (par exemple dihydro, diamino ou hydroxy-amino), comprenant en outre soit un groupement carboxylate ou acide carboxylique, soit un groupement sulfonate ou acide sulfonique, voire un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

35

On peut également citer les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines d'époxyester.

Les polyesters peuvent être obtenus de manière connue au moyen de la polycondensation de diacides aliphatiques ou aromatiques avec des diols aliphatiques ou aromatiques ou avec des polyols. L'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, 5 l'acide pimélique, l'acide subérique ou l'acide sébacique peuvent être utilisés comme diacides aliphatiques. L'acide téréphthalique ou l'acide isophthalique, voire un dérivé tel que l'anhydride phthalique, peuvent être utilisés comme diacides aromatiques. L'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le cyclohexanediméthanol et le 4,4-N-(1-méthylpropylidène)bisphénol, peuvent être utilisés 10 comme diols aliphatiques. Le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol et le triméthylolpropane peuvent être utilisés comme polyols.

Les polyesteramides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, au moyen de la polycondensation de diacides avec des diamines ou des aminoalcools. 15 L'éthylenediamine, l'hexaméthylénediamine, et la méta- ou para-phénylenediamine peuvent être utilisées comme diamine. La monoéthanolamine peut être utilisée comme aminoalcool.

Comme monomère portant un groupement anionique pouvant être utilisé pendant la 20 polycondensation, on peut citer par exemple, l'acide diméthylolpropionique, l'acide trimellitique ou un dérivé tel que l'anhydride trimellitique, le sel de sodium de l'acide 3-sulfopentanediol et le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-1,3-benzènedicarboxylique. Les polyesters ayant une chaîne grasse peuvent être obtenus par l'intermédiaire de l'utilisation de diols ayant une chaîne grasse lors de la polycondensation. Les résines 25 d'époxyester peuvent être obtenues par la polycondensation d'acides gras avec un condensat au niveau des extrémités α,ω -diépoxy.

Les polymères radicalaires peuvent être en particulier les polymères ou les copolymères acryliques et/ou vinyliques. Les polymères à radical anionique sont préférés. Comme 30 monomère portant un groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polymérisation radicalaire, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique et l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique.

Les polymères acryliques peuvent résulter de la copolymérisation de monomères choisis 35 parmi les esters et/ou les amides de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. Comme exemples de monomères du type ester, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le

méthacrylate de 2-éthylhexyle et le méthacrylate de lauryle. Comme exemples de monomères du type amide, on peut citer le N-t-butylacrylamide et le N-t-octylacrylamide.

On utilise de préférence les polymères acryliques obtenus par la copolymérisation de 5 monomères à insaturation éthylénique contenant des groupements hydrophiles, préféablement de nature non ionique, tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Les polymères vinyliques peuvent résulter de l'homopolymérisation ou de la 10 copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques, le styrène ou le butadiène. Comme exemples d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butylbenzoate de vinyle.

15 On peut également utiliser des copolymères d'acrylique/silicone, voire des copolymères de nitrocellulose/ acrylique.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la 20 gomme-laque, la gomme sandaraque, les dammars, l'élémis, les copals, les dérivés cellulosaques, et des mélanges de ceux-ci.

On peut également citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires, à l'intérieur et/ou partiellement à la surface de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi parmi le groupe constitué par les 25 polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés « polymères hybrides ».

Lorsqu'une dispersion aqueuse de particules polymères est utilisée, la teneur en matière 30 sèche de ladite dispersion aqueuse peut être de l'ordre de 5-60% en poids, et préféablement de 30-50%.

La taille des particules polymères en dispersion aqueuse peut être comprise entre 10 et 35 500 nm, et elle est préféablement comprise entre 20 et 150 nm, permettant l'obtention d'un film ayant un brillant notable. Cependant, on peut utiliser des tailles de particules allant jusqu'à un micron.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90® », « Neocryl A-1070® », « Neocryl A-1090® », « Neocryl BT-62® », « Neocryl A-1079® » et « Neocryl A-523® » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432® » par la société DOW

5 CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD® » ou « Daitosol 5000 SJ » par la société DAITO KASEY KOGYO; « Syntran 5760 » par la société Interpolymer ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981® » et « Neorez R-974® » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405® », « Avalure UR-410® », « Avalure UR-425® », « Avalure UR-450® », « Sancure 875® »,
10 « Sancure 861® », « Sancure 878® » et « Sancure 2060® » par la société GOODRICH, « Impranil 85® » par la société BAYER, « Aquamere H-1511® » par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ® » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM » et leurs mélanges.

15

IV) Polymères hydrosolubles

Dans le cas où la composition comprend une phase aqueuse, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble. Le polymère hydrosoluble est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition.

20

Parmi les polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer les polymères cationiques suivants :

(1) les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ; les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis parmi la famille des acrylamides, des méthacrylamides, des diacétoneacrylamides, des acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acrylique ou méthacrylique ou des esters de ceux-ci, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

25 30 Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par le sulfate de diméthyle, ou par un halogénure de diméthyle tel que celui commercialisé sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- le copolymère d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-

0 809 76 et commercialisé sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium commercialisé sous la dénomination RETEN par

5 la société HERCULES,

- les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non quaternisés, tels que les produits commercialisés sous la dénomination « GAFQUAT » par la société ISP, tels que par exemple

10 « GAFQUAT 734 » ou « GAFQUAT 755 », ou bien les produits désignés par « COPOLYMER 845, 958 et 937 ». Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573,

- les terpolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP, et

15 - le copolymère de vinylpyrrolidone/diméthylaminopropylméthacrylamide quaternisé tel que le produit commercialisé sous la dénomination « GAFQUAT HS 100 » par la société ISP.

(2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans

20 les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307, tels que les gommes de guar contenant des groupements trialkylammonium cationiques. De tels produits sont commercialisés en particulier sous les dénominations commerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15 et JAGUAR C 17 par la société MEYHALL.

(3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole quaternaires ;

(4) les chitosanes ou les sels de ceux-ci ;

(5) les dérivés de cellulose cationiques, tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble comprenant un ammonium quaternaire et décrits en particulier dans le brevet US 4 131 576, tels que 30 les hydroalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl, hydroxyéthyl ou hydroxypropyl celluloses greffées en particulier par un sel de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium ou de diméthyldiallylammonium. Les produits commercialisés correspondant à cette définition sont plus particulièrement les produits commercialisés sous la dénomination « CELQUAT L 200 » et « CELQUAT H 35 100 » par la National Starch Company.

Parmi les polymères hydrosolubles filmogènes, on peut citer les polymères amphotères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloroacrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome de base tel que plus particulièrement un méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, et un dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

10 (2) les polymères comprenant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

15 c) d'au moins un comonomère basique tel que les esters, ayant des substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire, d'acides acrylique et méthacrylique, et le produit de la quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle par du sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

20 (3) les alkoxypolyaminoamides réticulés dérivés totalement ou en partie de polyaminoamides.

(4) les polymères comprenant des motifs zwitterioniques.

(5) le polymère dérivé du chitosane.

25 (6) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane, tels que le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane commercialisé sous la dénomination « EVALSAN » par la société JAN DEKKER.

30 (7) les copolymères du (C₁-C₅)alkylvinyléther/ anhydride maléique partiellement modifié par une semi-amidification par une N,N-dialkylaminoalkylamine, telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par une semi-estérification par une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères filmogènes hydrosolubles sont préférablement choisis parmi le groupe constitué par :

35 - les protéines telles que les protéines d'origine végétale, telles que les protéines de blé ou de soja ; les protéines d'origine animale, telles que la kératine, par exemple les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques de la chitine ou du chitosane ;

- les polymères cellulosaques, tels que l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, la carboxyméthyl cellulose, et les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, tels que les polyvinylpyrrolidones, les copolymères du méthylvinyléther et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de la vinylpyrrolidone et de l'acétate de vinyle ;

10 - les copolymères de la vinylpyrrolidone et du caprolactame ; les alcools polyvinyliques ;

- les polymères éventuellement modifiés d'origine naturelle, tels que :
 - . la gomme arabique, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;

15 - les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;

- . la gomme laque, la gomme sandaraque, les dammars, l'élémis, les copals ;
- . l'acide désoxyribonucléique ;

. les mucopolysaccharides, tels que l'acide hyaluronique, le sulfate de chondroïtine, et des mélanges de ceux-ci.

20 Afin d'améliorer la nature filmogène d'un polymère huileux ou aqueux, il est possible d'ajouter au système polymère un agent de coalescence qui sera choisi parmi les agents de coalescence connus.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère filmogène peu être choisi parmi les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane. Ces polymères peuvent être liposolubles, lipodispersibles, hydrosolubles ou dispersibles en milieu aqueux, le cas échéant.

30 Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane sont constitués d'une chaîne organique principale formée de monomères organiques ne comprenant pas la silicone, sur laquelle on greffe, au sein de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement sur au moins l'une des extrémités de celle-ci, au moins un macromère de polysiloxane.

Dans ce qui suit, on doit comprendre que l'expression « macromère de polysiloxane » désigne, ainsi qu'il est généralement accepté, tout monomère contenant une chaîne polymère du type polysiloxane dans sa structure.

5

Les monomères organiques non siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique pouvant être polymérisés par la méthode radicalaire, les monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, 10 les monomères à cycle ouvrant tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane selon la présente invention peuvent être obtenus conformément à toute méthode connue de l'homme de l'art, en particulier par la réaction 15 entre (i) un macromère de polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne de polysiloxane et (ii) un ou plusieurs composés organiques non siliconés, eux même correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de réagir avec le groupement ou les groupements fonctionnel(s) porté(s) par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire 20 entre un groupement vinyle porté à l'une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

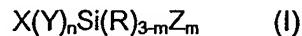
Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane selon l'invention sont choisis de préférence parmi ceux décrits 25 dans les brevets US 4 693 935, US 4 728 571 et US 4 972 037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il concerne des copolymères obtenus par la polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de monomères ayant un groupement terminal vinyle, ou bien 30 des copolymères obtenus par la réaction d'une polyoléfine contenant des groupements fonctionnalisés et un macromère de polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupements fonctionnalisés.

Une famille particulière de polymères siliconés greffés convenables pour la mise en œuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés greffés 35 contenant :

- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère lipophile (A) de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par la méthode radicalaire ;

b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère polaire hydrophile (B) à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le monomère ou les monomères du type (A) ;

5 c) de 0,01 à 50% en poids d'au moins un macromère de polysiloxane (C) de formule générale :



dans laquelle :

X désigne un groupement vinyle copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupement ayant une liaison divalente ;

10 R désigne hydrogène, alkyle ou alkoxy en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n vaut 0 ou 1 et m est un nombre entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

15

Ces polymères ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 2 000 000, et préféablement une température de transition vitreuse T_g ou une température de fusion cristalline T_m d'au moins -20°C.

20 Comme exemples de monomères lipophiles (A), on peut citer les esters d'alcool en C₁-C₁₈ et de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les esters d'alcool en C₁₂-C₃₀ et de l'acide méthacrylique , le styrène ; les macromères de polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène [sic] ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène, les esters

25 de l'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou d'homologues de ceux-ci ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'omega-hydrofluoroalcanols ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfonamidoalcools ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylalcools ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool-

30 fluoroéthers ; ou des mélanges de ceux-ci. Les monomères (A) préférés sont choisis au sein du groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-(N-méthylperfluorooctanesulfonamido)éthyle, l'acrylate de 2-(N-butylperfluorooctanesulfonamido)éthyle, ou des mélanges de ceux-ci.

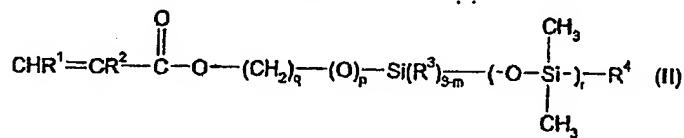
35

Comme exemples de monomères (B) polaires, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminooéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et les hemi-esters de ceux-ci, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinyl-pyrrolidone, les éthers vinyliques, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques et hétérocycliques, le sulfonate de styrène, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinylcaprolactame ou des mélanges de ceux-ci. Les monomères (B) sont choisis de préférence au sein du groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone, et des mélanges de ceux-ci.

On cite notamment le produit KP 561 ou le KP 562 commercialisé par Shin Etsu tel que le monomère (A) et choisi parmi les esters d'alcool en C₁₈-C₂₂ et de l'acide méthacrylique.

15

Les macromères de polysiloxane (C) de formule (I) sont choisis de préférence parmi ceux correspondant à la formule générale (II) suivante :

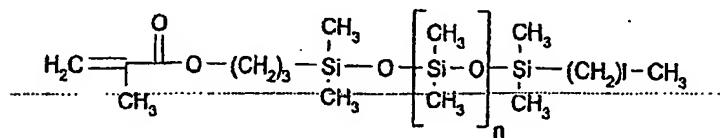


dans laquelle :

20 R¹ est hydrogène ou -COOH (préférablement hydrogène) ;
 R² est hydrogène, méthyle ou -CH₂COOH (préférablement méthyle) ;
 R³ est alkyle, alkoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (préférablement méthyle) ;
 R⁴ est alkyle, alkoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (préférablement méthyle) ;
 25 q est un nombre entier allant de 2 à 6 (préférablement 3) ;
 p vaut 0 ou 1 ;
 r est un nombre entier allant de 5 à 700 ;
 m est un nombre entier allant de 1 à 3 (préférablement 1).

30

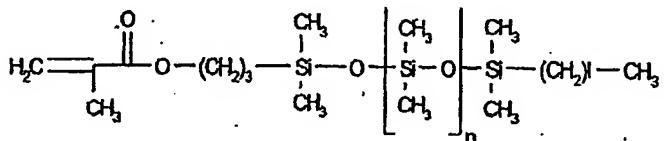
On utilise de préférence les macromères de polysiloxane de formule :



n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3.

Un mode de réalisation de l'invention consiste en l'utilisation d'un copolymère capable d'être obtenu par une polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

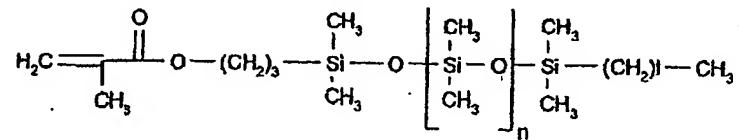
- 5 a) 60% en poids d'acrylate de tertio-butyle ;
- b) 20% en poids d'acide acrylique ;
- c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Un autre mode de réalisation particulier de l'invention consiste en l'utilisation d'un copolymère capable d'être obtenu par une polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- 15 a) 80% en poids d'acrylate de tertio-butyle ;
- b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 20 Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés ayant un squelette organique non siliconé convenable pour une mise en œuvre de la présente invention est constituée par les copolymères siliconés greffés capables d'être obtenus par l'extrusion réactive d'un macromère de polysiloxane à fonction terminale réactive sur un polymère du type polyoléfine comprenant des groupements réactifs capables de réagir avec la fonction terminale du macromère de polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine. Ces polymères, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans la demande de brevet WO 95/00578.
- 25

- 30 Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène, tels que le propylène, le styrène, l'alkylstyrène, le butylène, le butadiène, les (méth)acrylates, les esters vinyliques ou

équivalents, comprenant des fonctions réactives capables de réagir avec la fonction terminale du macromère de polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et les monomères choisis parmi ceux comprenant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comprenant

5 une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comprenant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comprenant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth)acrylique ; et ceux comportant une fonction isocyanate.

10 Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comprenant un groupement fonctionnalisé, à l'extrême de la chaîne de polysiloxane ou à proximité de l'extrême de ladite chaîne, choisis au sein du groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires, et tout particulièrement parmi ceux correspondant à la formule générale :

$$15 \quad T-(CH_2)_6-Si[-(OSiR^5R^6)]_x-R^7_y \quad (III)$$

dans laquelle T est choisi parmi le groupe constitué par NH₂, NHRN, une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et RN, indépendamment, désignent alkyle en C₁-C₆, phényle, benzyle ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre allant de 2 à 00 [sic], t est un nombre allant de 0 à 1000 et y est un nombre allant de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre allant préféablement de 5000 à 300 000, plus préféablement de 8000 à 200 000, et plus particulièrement de 9000 à 40 000.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère filmogène peut être acheté auprès de la Minnesota Mining and Manufacturing Company sous les dénominations commerciales de polymères « Silicone Plus ». Par exemple, le poly(méthacrylate d'isobutyle-co-FOSEA de méthyle)-g-poly(diméthylsiloxane) est commercialisé sous la dénomination commerciale SA 70-5 IBMMF.

Selon une autre forme préférée de l'invention, le polymère filmogène est choisi parmi les polymères siliconés greffés par des monomères organiques non siliconés. Ces polymères peuvent être liposolubles, lipodispersables, hydrosolubles ou dispersables en milieu aqueux, le cas échéant.

35 Ledit polymère ou lesdits polymères siliconé(s) greffé(s) ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés contenant une chaîne principale de silicone (ou de polysiloxane (SiO_n)_n) sur laquelle se trouve greffé, à

l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comprenant pas de silicone.

Les polymères ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques
5 non siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants ou bien ils peuvent être obtenus par tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par une réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de réagir avec le
10 groupement ou les groupements fonctionnel(s) porté(s) par ladite silicone en formant une liaison covalente; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements /Si-H et des groupements vinyliques CH₂=CH-, voire la réaction entre des groupements thio-fonctionnels -SH avec ces mêmes groupements vinyle.

15

Des exemples de polymères ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés convenables pour une mise en œuvre de la présente invention, ainsi que leur méthode spécifique de préparation, sont décrits en particulier dans les demandes de brevet EP-A-0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776,
20 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

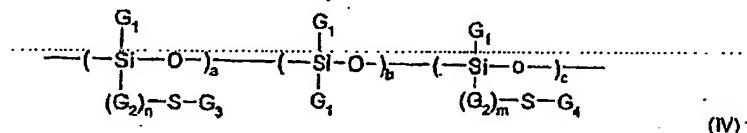
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, le polymère siliconé, ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, mis en œuvre, est constitué du résultat d'une copolymérisation radicalaire entre, d'une part, au moins un monomère organique anionique non siliconé à insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non siliconé à insaturation éthylénique et, d'autre part, une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel, et préféablement plusieurs, capable de réagir avec lesdites 30 insaturations éthyléniques desdits monomères non siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou comme mélanges, parmi les acides carboxyliques 35 insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement neutralisés partiellement ou totalement sous forme d'un sel, ce ou ces acide(s) carboxylique(s) insaturé(s) pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide

itaconique, l'acide fumrique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont en particulier les sels alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de mème, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique de nature anionique qui est constitué du résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique du type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé par une base (soude, ammoniaque, etc.) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou comme mélange, parmi les esters de l'acide acrylique 10 d'alcanols et/ou les esters de l'acide méthacrylique d'alcanols. Les alkanols sont de préférence en C₁-C₃₀ et plus particulièrement en C₁-C₂₂. Les monomères préférés sont choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)-acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le 15 (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle et le (méth)acrylate de stéaryl, ou des mélanges de ceux-ci.

Une famille de polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, convenant particulièrement bien à la mise en 20 œuvre de la présente invention, est constituée par les polymères siliconés comprenant dans leur structure le motif de formule IV ci-dessous :



dans laquelle les radicaux G₁, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀, voire un radical phényle ; les radicaux G₂, identiques ou 25 différents, représentent [sic] un groupement alkylène en C₁-C₁₀; G₃ représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G₄ représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe [sic] à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant 30 de 0 à 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à condition que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

Le motif de formule (IV) du texte ci-dessus possède de préférence au moins une, et encore plus préféablement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, préféablement un radical méthyle ;
- n ne vaut pas zéro, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , préféablement un radical propylène ;

5 - G_3 représente un radical polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, préféablement l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;

- G_4 représente un radical polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_{10} , préféablement le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

10

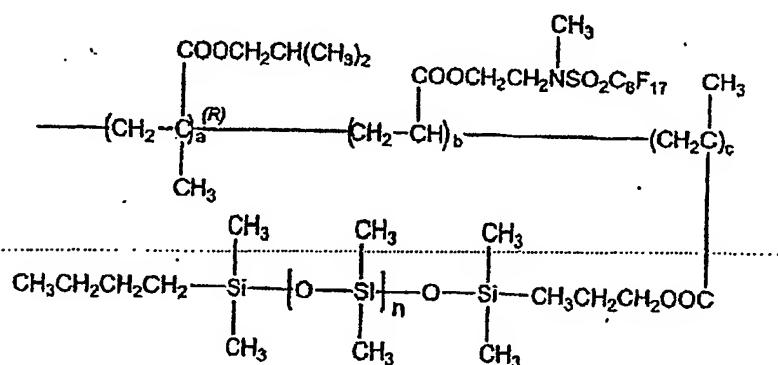
Des exemples de polymères siliconés correspondant à la formule (IV) sont en particulier des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'une liaison secondaire du type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle.

15

D'autres exemples de polymères siliconés correspondant à la formule (IV) sont en particulier des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'une liaison secondaire du type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

20

De tels polymères comportent les polymères comprenant au moins un groupement de formule :



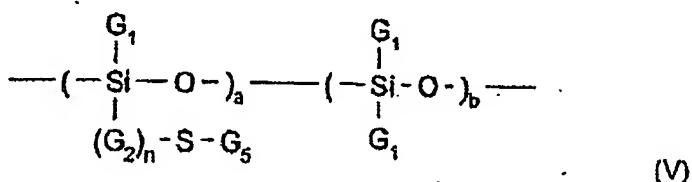
25 dans laquelle

a, b et c, pouvant être identiques ou différents, sont chacun un nombre allant de 1 à 100 000 ; et les groupements terminaux, pouvant être identiques ou différents, sont choisis chacun parmi les groupements alkyle linéaires en C_1-C_{20} , les groupements alkyle à

chaîne ramifiée en C₃-C₂₀, les groupements aryle en C₃-C₂₀, les groupements alkoxy linéaires en C₁-C₂₀ et les groupements alkoxy ramifiés en C₃-C₂₀.

De tels polymères sont divulgués dans les brevets US n° 4 972 037, 5 061 481,
5 209 924, 5 849 275 et 6 033 650, et WO 93/23446 et WO 95/06078.

Une autre famille de polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, convenant particulièrement bien à la mise en œuvre de la présente invention, est constituée par les polymères siliconés comprenant
10 dans leur structure le motif de formule (V) ci-dessous :



dans laquelle les radicaux G₁ et G₂ ont la même signification que ci-dessus ; G₅ représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe [sic] à insaturation éthylénique ou de la
15 copolymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; n est égal à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 à 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350 ; à condition que a soit différent de 0.

20 Le motif de formule (V) du texte ci-dessus possède de préférence au moins une, et encore plus préféablement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
 - les radicaux G₁ désignent un radical alkyle, préféablement un radical méthyle ;
 - n ne vaut pas zéro, et les radicaux G₂ représentent un radical divalent en
25 C₁-C₃, préféablement un radical propylène.

La masse moléculaire en nombre des polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés de l'invention varie préféablement d'environ 10 000 à 1 000 000, et encore plus préféablement d'environ
30 10 000 à 100 000.

La composition peut contenir de 2 à 60% en poids, mieux de 5 à 60%, préféablement de 2 à 30% en poids de matière sèche de polymère filmogène. Plus généralement, la

quantité totale de polymère doit être en quantité suffisante pour former sur la peau et/ou les lèvres un film cohésif capable de suivre les mouvements de la peau et/ou des lèvres sans se décoller ou craquer.

5 Lorsque le polymère a une température de transition vitreuse trop élevée pour l'utilisation désirée, on peut y associer un plastifiant de façon à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants utilisés habituellement dans le domaine d'application, et notamment parmi les composés pouvant être des solvants pour le polymère.

10

La composition selon l'invention peut comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol où le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

15 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

20 La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnateurs présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

25

30 Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

35 - parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylque ou cétystéarylque polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.

- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, on utilise de préférence des tensioactifs permettant
5 l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention comprend un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un solvant organique, qui est le ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique est le liquide majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

15 Selon un mode de mise en œuvre, le milieu solvant organique comprend des corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) appelés huiles. Ces corps gras liquides peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées
20 d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de
25 karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate
30 d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthyléneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26
35 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées

et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les 5 diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10

Le milieu liquide organique de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

15 Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les 20 solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les 25 esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés 30 cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une cire. Par cire au sens de 35 la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la crésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides. Les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps gras solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids. Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

25

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 30 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

10 On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphthalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent; le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

20 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

25 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

30 La composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

35 Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues; quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice,

le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicium (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de stick, de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les sticks de rouge à lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant).

5 La composition selon l'invention peut également être un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

10

Selon un mode de réalisation, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques (telles que les cils, les sourcils, les cheveux) comprenant un milieu liquide organique, au moins une phase aqueuse et au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène et une dispersion de particules de polymère filmogène tels que précédemment décrits.

15

Avantageusement, le polymère filmogène dispersible dans l'eau est choisi parmi les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les polyacryliques, les polyesters de (meth)acrylique, les polyvinylpyrrolidone, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges tels que définis plus haut.

20

Avantageusement, la composition comprend au moins un second agent filmogène choisi parmi les polymères hydrosolubles tels que les dérivés de cellulose cationiques et/ou les polymères éventuellement modifiés d'origine naturelle tel que la gomme arabique.

25

De préférence, ladite composition comprend une cire et de préférence encore, elle comprend un tensioactif.

Une telle composition peut se présenter sous différentes formes : par exemple, sous la forme d'émulsions diphasiques cire-dans-eau ou eau-dans-cire, de dispersions aqueuses ou anhydres.

30

Avantageusement, la composition est une composition de revêtement des cils ou mascara.

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :

35 - un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

- une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

30

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position

non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre

5 d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

10 Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de

15 manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.),
20 le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

25

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

30

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

35 La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur

(aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par
5 référence dans la présente demande.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

10

Exemple 4 : Rouge à lèvres liquide

INGREDIENTS	% MASSIQUE
Polymère de l'exemple 2	50,0
Silice (Aerosil R 972®, Degussa)	5,0
Isododécane gélifié par un copolymère éthylène/propylène/styrène et un copolymère butylène/éthylène/styrène (Versagel® MD 970, Penreco)	7,0
Polyisobutène hydrogéné	2,1
Octyldodécanol	0,9
Phényltriméthicone (DC 556, 20 cSt, Dow Corning)	2,1
Isododécane	28,3
Copolymère vinylpyrrolidone/1-eicosène (Antaron V-220®, ISP)	1,2
Pigments	3,0
Parfum	q.s.

15 D'autre part, son application se fait sans difficulté avec un applicateur mousse et conduit à un dépôt homogène de bonne tenue.

Exemple 5: Composition solaire

Ingrédients	(% en poids)
Glycérine	6
Propyleneglycol	6
Copolymère Acrylates/C ₁₀ -C ₃₀	0,3

alkylacrylate PEMUMEN TR-2 (Noveon)	
Polymère ammonium polyacryloyldimethyltaurate (HOSTACERIN AMPS -Clariant)	0,3
Cyclohexasiloxane (DOW CORNING 246 FLUID -Dow Corning)	6
Gomme de Xanthane RHODICARE XC (Rhodia)	0,1
Terephthalidene Dicamphor sulfonic Acid (MEXORYL SX - Chimex)	1,5
Triéthanolamine	q.s.
Octocrylene(UVINUL N539 -BASF)	10
Butylmethoxydibenzoylmethane (Parsol1789 – Roche Vitamines)	2,5
Drometrizole Trisiloxane (MEXORYL XL - Chimex)	1,5
C ₁₂ -C ₁₅ alkyl benzoate (FINSOLV TN - Witco)	4
Polymère de l'exemple 1	1
Triéthanolamine	0,35
Conservateur et sequestrant	q.s.
Eau	q.s.p.100

Exemple 6 à 11 : Mascaras émulsions

5 On a préparé les compositions de mascara suivantes selon l'invention et l'art antérieur :

La composition de l'exemple 6 selon l'art antérieur ne comprend pas de polymère séquencé ni de dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène .

La composition de l'exemple 10 comprend une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène mais pas de polymère séquencé.

10 Les compositions des exemples 7 à 9 et 11 selon l'invention comprennent un polymère séquencé et une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène.

	Exemple 6 (Comparatif)	Exemple 7 (Selon l'invention)	Exemple 8 (Selon l'invention)	Exemple 9 (Selon l'invention)	Exemple 10 (Comparatif)	Exemple 11 (Selon l'invention)
Cire de candellila	20	5	5	5	5	
Dispersion aqueuse de polyuréthane à 38% en MA (« Avalure UR-450® » de la société Goodrich)		8,3 (M A*)				
Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50% MA (« Daitosol 5000 AD® » de DAITO)			10 (M A)			
Copolymère acrylique et styrène/acrylique endispersion aqueuse à 40% en MA (« Syntran 5760 » de la société Interpolymer)				8,7 (M A)	17,42 (M A)	6,37 (M A)
Polymère séquencé de l'exemple 3		10 (M A)	10 (M A)	10 (M A)		15 (M A)
Acide stéarique				5,8		
Stéarate de triéthanolamine				2,9		
Oxyde de fer noir				8		
Hydroxyéthylcellulose				0,9		
Gomme arabique				3,4		
Eau, conservateurs				Qsp 100		

*MA : Matière active

5

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec, la charge in vitro et la tenue, selon les méthodes décrites ci-après.

La charge in vitro est mesurée par gravimétrie sur des éprouvettes de cheveux caucasiens courbes (30 cheveux longs de 1 cm répartis sur une distance de 1cm).

L'éprouvette est maquillée en réalisant 3x10 passages de mascara espacés de 2 minutes avec reprise de produit entre chaque série de 10.

L'éprouvette est séchée 10min à température ambiante puis pesée.

Cette mesure est réalisée sur 6 éprouvettes

La charge est en fait la quantité de matière déposée sur l'éprouvette = masse éprouvette maquillée - masse éprouvette nue.

La charge moyenne est la moyenne des mesures réalisées sur les 6 éprouvettes.

La teneur en matière sèche, c'est à dire la teneur en matière non volatile, ou extrait sec des compositions est mesuré sur une balance Mettler Toledo HG 53 (Halogen Moisture Analyzer). Un échantillon de mascara (2-3g) est déposé sur une coupelle en aluminium et subit une température de 120°C pendant 60 minutes. La mesure de l'extrait sec correspond au suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps .La teneur finale en solides est donc le pourcentage de la masse finale (au bout de 60 min) par rapport à la masse initiale : ES = (masse finale / masse initiale) X 100.

La tenue du film formé par la composition selon l'invention est évaluée par mesure de la résistance à l'eau, en fonction du temps, d'un film de composition étalé sur une plaque de verre et soumis à une agitation en milieu aqueux. Le protocole est le suivant :

A température ambiante (25°C), On étale une couche de composition de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une surface de 9 cm X 9 cm sur une plaque de verre d'une surface de 10 cm X 10 cm, puis on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C et 50 % d'humidité relative. Après séchage, on place la plaque dans un cristallisoir d'un diamètre de 19 cm et d'une contenance de 2 litres rempli d'un litre d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant vendu sous la dénomination RCT basic par la société IKA labor technik. On place ensuite sur le film un barreau aimanté cylindrique lisse en PTFE (longueur 6 cm ; diamètre 1 cm). On règle la vitesse d'agitation en position 5. La température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à la température de 20 °C ou de 40 °C. Au temps $t_0 = 0$, on débute l'agitation. On mesure le temps t (exprimé en minutes) au bout duquel le film commence à se détacher ou se décoller de la plaque ou lorsque l'on observe un trou de la taille du barreau magnétique d'agitation, c'est-à-dire lorsque le trou a un diamètre de 6 cm. La résistance à l'eau du film correspond au temps t mesuré.

On obtient les résultats suivants

	Exemple 6 (Comparatif)	Exemple 7 (Selon l'invention)	Exemple 8 (Selon l'invention)	Exemple 9 (Selon l'invention)	Exemple 10 (Comparatif)	Exemple 11 (Selon l'invention)
Extrait sec mesuré (%)	38,8	43,8	45,2	44,9	41,6	41,8
Charge in vitro (mg)		11.90 ± 1.34	12.5 ± 1.42	10.18 ± 1.54	7.43 ± 0.65	11.17 ± 0.74
Tenue	55"	1'24"	2'24"	6'26"	38'	19'

On constate que les compositions selon l'invention des exemples 7 à 9 et 11 comprenant l'association d'une dispersion aqueuse de particules de polymères filmogène et d'un polymère séquencé présentent bonne tenue, meilleure que celle de la composition de l'exemple 10 qui ne comprend pas de polymère séquencé. En outre, les compositions 5 selon l'invention permettent un maquillage épais des cils car elles présentent un extrait sec et des valeurs de charge in vitro élevées.

Exemple 12 : Mascara waterproof

10 On a préparé le mascara suivant selon l'invention :

Cire de Carnauba	4,7
Cire d'abeille	8,2
Cire de son de riz	2,2
Hectorite modifiée (« Bentone 38V® » d'ELEMENTIS	5,5
Cire de Paraffine	2,2
Talc	1
Copolymère acétate de vinyle/stérarate d'allyle (Mexomère PQ de la société CHIMEX)	6,7
Polymère séquencé de l'exemple 1	10
Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de la société CHIMEX)	0,7
Sulfopolyester (Eastmann AQ 55S de Eastmann)	0,1
Conservateurs	0,2
Carbonate de propylène	1,8
Eau	7
Pigments	5,2
Isododécane	Qsp 100

On a mesuré l'extrait sec, la charge in vitro et la tenue, selon les méthode de mesure décrites précédemment dans la description.

Extrait sec mesuré (%)	45,4
Charge in vitro (Mg)	8,9 ± 0,9
Tenue	Supérieure à un jour (24h)

Ce mascara présente une bonne tenue tout en ayant un bon effet épaississant (chargeant) des cils.

REVENDICATIONS

5 1. Composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ledit milieu liquide organique.

10 2. Composition cosmétique contenant un milieu liquide organique, au moins une phase aqueuse, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase aqueuse.

15 3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère séquencé est non élastomère.

4. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé est exempt de motif styrène.

20 5. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-.

25 6. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).

30 7. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

35 8. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes.

9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

5

10. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences incompatibles dans ledit milieu liquide organique.

10

11. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

15

12. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la première séquence du polymère est choisie parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et

la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de

20

la première séquence.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

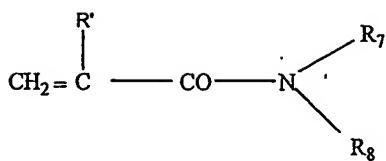
25

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

30

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,
- les (méth)acrylamides de formule :

35



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe

5 n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocytyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges..

10 15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

15 16. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

20 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule CH₂ = CHCOOR₃,

25 R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule CH₂ = C(CH₃)COOR₄,

R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée en ce que les monomères 5 dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.
19. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la séquence ayant une 10 Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
20. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la séquence ayant une 15 Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
21. Composition selon la revendication 19 ou 20 caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
22. Composition selon l'une des revendications 12 à 21, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

28. Composition selon l'une des revendications à 22 à 27, caractérisée en ce que la deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

5

29. Composition selon l'une des revendications à 22 à 28, caractérisée en ce que la deuxième séquence est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

10

30. Composition selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

15 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$,

20 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $R_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

25 - les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide, - et leurs mélanges.

31. Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

32. Composition selon l'une des revendications 22 à 31, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 35 % en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

33. Composition selon l'une des revendications 12 à 21, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une
5 température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

34. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un
10 ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

35. Composition selon la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères
15 qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

36. Composition selon l'une des revendications 33 à 35, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
20

37. Composition selon l'une des revendications 33 à 36, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
25

38. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 36, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
30

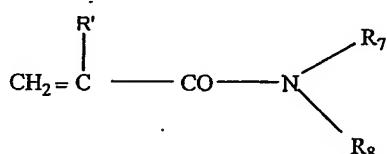
39. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 38, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
35

40. Composition selon l'une des revendications 38 ou 39, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

5 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

10 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$.
 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

 - les (méth)acrylamides de formule :



15 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,

20 - et leurs mélanges.

41. Composition selon l'une des revendications 37 à 40, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

42. Composition selon l'une des revendications 38 à 41, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

30 43. Composition selon l'une des revendications 33 à 42, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en

partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

44. Composition selon l'une des revendications 33 à 42, caractérisée en ce que la 5 deuxième séquence a une T_g inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C

45. Composition selon la revendication 43 ou 44, caractérisée en ce que les monomères 10 dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule CH₂ = CHCOOR₃,

R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement 15 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule CH₂ = C(CH₃)-COOR₄,

R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes 20 choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacryamide,

- et leurs mélanges.

25

46. Composition selon l'une des revendications 43 à 45, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

30

47. Composition selon l'une des revendications 43 à 46, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

35

48. Composition cosmétique selon l'une des revendications 7 à 9 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

5 49. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

10 50. Composition selon la revendication 48 ou 49, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle(C_1-C_{12})-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif

oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₁₀ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, et

5 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthysiloxy) silane,
- et leurs mélanges.

10 51. Composition selon l'une des revendications 48 ou 49, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

15 52. Composition selon l'une des revendications 48 ou 49; caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

20 53. Composition selon l'une des revendications 48 ou 49, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

25 54. Composition selon l'une des revendications 48 à 53, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

30 55. Composition selon la revendication 8 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (T_g) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

35 56. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

57. Composition selon la revendication 56, caractérisée en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.

58. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (M_w) est inférieure ou égale à 300 000.

59. Composition selon la revendication 58, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (M_w) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

10 60. Composition selon la revendication 59, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (M_n) est inférieure ou égale à 70 000.

15 61. Composition selon l'une des revendications 58 à 60, dont la masse moyenne en poids (M_n) va de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

20 62. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère, de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.

63. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène soluble dans ledit milieu liquide organique.

25 64. Composition selon la revendication 63, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène liposoluble.

30 65. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les homopolymères et les copolymères liposolubles et amorphes des oléfines, des cyclooléfines, du butadiène, de l'isoprène, du styrène, des éthers, des esters ou amides vinyliques, des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C_{4-50} linéaire, ramifié ou cyclique, et préféablement amorphes.

35 66. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les homopolymères et les copolymères obtenus à partir de monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isoctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de

lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle, ou des mélanges de ceux-ci, en particulier un copolymère d'acrylate d'alkyle/acrylate de cycloalkyle et les copolymères de 5 vinylpyrrolidone/décadécène.

67. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polycondensats amorphes et liposolubles, ne comprenant préféablement pas de groupements donneurs d'interactions hydrogène, en particulier les 10 polyesters ayant des chaînes latérales alkyle en C₄₋₅₀ ou bien les polyesters résultant de la condensation de dimères d'acides gras, voire les polyesters comprenant un segment siliconé sous la forme d'une séquence, greffon ou groupement terminal, solide à température ambiante.

15 68. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polysaccharides amorphes et liposolubles comprenant des chaînes latérales alkyl(éther ou ester), en particulier l'éthylcellulose, les polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé, des greffons acryliques ou ayant un squelette acrylique, les greffons de silicone.

20 69. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble porte des groupements fluorés.

70. Composition selon la revendication 69, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les copolymères de (méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de perfluoroalkyle.

25 71. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, de préférence conjuguées.

30 72. Composition selon la revendication 71, caractérisée en ce que le polymère ou copolymère résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique est choisi parmi les polystyrène/copoly(éthylène/butylène).

35

73. Composition selon la revendication 64, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane.

5 74. Composition selon la revendication 64, dans laquelle ledit au moins un polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères siliconés greffés par des monomères organiques non siliconés.

10 75. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène dispersible dans ledit milieu liquide organique.

15 76. Composition selon la revendication 75, caractérisée en ce que le milieu liquide organique comprend au moins une huile, que l'agent filmogène est dispersible dans ladite huile du, et que l'agent filmogène est sous la forme d'une dispersion non aqueuse de particules de polymère.

77. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse.

20 78. Composition selon la revendication 77, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans l'eau est choisi parmi les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges.

25 79. Composition selon la revendication 78, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans l'eau est un copolymère de polyuréthane aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, un copolymère de polyurée/polyuréthane ou de polyurée comprenant, seul ou en tant que mélange :

30 - au moins une séquence d'origine polyester linéaire ou ramifiée, aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou

- au moins une séquence d'origine polyéther aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou

- au moins une séquence siliconée, substituée ou non substituée, ramifiée ou non ramifiée, par exemple de polydiméthylsiloxane ou de polyméthylphénylsiloxane, et/ou

35 - au moins une séquence comprenant des groupements fluorés.

80. Composition selon la revendication 77, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse est choisi parmi les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines d'époxyester.

5 81. Composition selon la revendication 77, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse est choisi parmi les polymères acryliques, les copolymères acryliques et les polymères vinyliques.

10 82. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion en agent filmogène va de 2 à 60%, préféablement de 5 à 60%, plus préféablement de 2 à 30% en poids de composé sec par rapport au poids total de la composition.

15 83. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.

20 84. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre, de stick ou de solide coulé.

25 85. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme anhydre.

30 86. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

35 87. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.

35 88. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.

89. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage du teint.

5 90. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des ongles.

91. Composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils et des sourcils, contenant un milieu liquide organique, au moins une phase aqueuse, au moins 10 un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase aqueuse.

92. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé est conforme à l'une des revendications 1 à 62.

15 93. Composition selon la revendication 91 ou 92, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse.

94. Composition selon la revendication 93, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans l'eau est choisi parmi les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les 20 polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges.

95. Composition selon l'une des revendications 91 à 94, caractérisée en ce qu'elle comprend une cire.

25 96. Composition selon l'une des revendications 91 à 95, caractérisée en ce qu'elle comprend un tensioactif.

97. Composition selon l'une des revendications 91 à 96, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un second agent filmogène choisi parmi les polymère hydrosolubles.

30 98. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les polymères hydrosolubles sont choisis parmi les dérivés de cellulose cationiques et/ou les 35 polymères éventuellement modifiés d'origine naturelle tel que la gomme arabique.

99. Composition selon l'une des revendications 91 à 98, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent de coloration.

100. Composition selon l'une des revendications 91 à 99, caractérisée en ce qu'elle est un
5 mascara.

101. Ensemble cosmétique comprenant :

- a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- 10 b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

102. Ensemble cosmétique selon la revendication 101, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.
15

103. Ensemble cosmétique selon la revendication 101, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

104. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 101 à 103, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.
20

105. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 101 à 103, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.
25

106. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 101 à 105, caractérisé en ce que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.
30

107. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 101 à 105, caractérisé en ce que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.
35

108. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 100.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028487 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/025, 7/02,
C08F 265/06, A61K 7/48, 7/043, 7/032

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002849

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : français

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(30) Données relatives à la priorité :
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BLIN,
Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR).
DE LA POTERIE, Valérie [FR/FR]; 83, allée de la Belle
Cordière, F-77820 Le Chatelet en Brie (FR). FERRARI,
Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint-Georges, F-94700
Maisons-Alfort (FR).

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'OREAL-D.I.P.I.,
25-29 quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 29 juillet 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A BLOCK POLYMER AND A FILM-FORMING AGENT

A3

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERÉ SEQUENCE ET UN AGENT FILMOGENE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising, in a cosmetically-acceptable organic liquid medium, at least one film-forming linear ethylene block polymer and another film-forming agent. The aforementioned film-forming agent can be dissolved or dispersed in the organic liquid medium. The inventive composition can contain an aqueous phase, in which case the film-forming agent can be dissolved or dispersed in the aqueous phase. The invention also relates to the way in which the combination of one such block polymer and a film-forming agent can be used to improve the performance of said composition on keratinous materials.

WO 2004/028487

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, et un autre agent filmogène. L'agent filmogène peut être soluble ou dispersible dans ledit milieu liquide organique. La composition peut contenir une phase aqueuse, auquel cas l'agent filmogène peut être soluble ou dispersible dans la phase aqueuse. L'invention a encore pour objet l'utilisation de l'association d'un tel polymère séquencé et d'un agent filmogène pour améliorer la tenue de ladite composition sur les matières kératiniques.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/025 A61K7/02 C08F265/06 A61K7/48 A61K7/043 A61K7/032											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K C08F											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;"> US 6 423 306 B2 (MONTES DE OCA MARGARITA ET AL) 23 July 2002 (2002-07-23) column 3, line 64 -column 4, line 2; claims 1,4,10-12,18-21,25-27,30,31,34,35 column 4, line 33 - line 61 column 1, line 52 - line 56 column 8, line 5 - line 15; example 7 -/- - </td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2, 62-100, 108</td> </tr> </tbody> </table>						Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 6 423 306 B2 (MONTES DE OCA MARGARITA ET AL) 23 July 2002 (2002-07-23) column 3, line 64 -column 4, line 2; claims 1,4,10-12,18-21,25-27,30,31,34,35 column 4, line 33 - line 61 column 1, line 52 - line 56 column 8, line 5 - line 15; example 7 -/- -	1,2, 62-100, 108
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 6 423 306 B2 (MONTES DE OCA MARGARITA ET AL) 23 July 2002 (2002-07-23) column 3, line 64 -column 4, line 2; claims 1,4,10-12,18-21,25-27,30,31,34,35 column 4, line 33 - line 61 column 1, line 52 - line 56 column 8, line 5 - line 15; example 7 -/- -	1,2, 62-100, 108									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.								
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report								
17 May 2004			24/06/2004								
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016			Authorized officer Loiselet-Taisne, S								

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) column 2, line 51 - line 62; claims 1-19; examples 1,2 column 2, line 1 - line 24 column 4, line 62 -column 5, line 65 column 7, line 27 - line 42 ---	1,3-6, 12-15, 63-67, 82-89, 108
Y	FR 2 798 061 A (OREAL) 9 March 2001 (2001-03-09)	1,4-6,8, 10, 12-18, 22-32, 63-90, 108
A	page 10, line 24 -page 13, line 15; claims 1-25; examples 2,3,18-22 page 14, line 30 -page 15, line 9 ---	91-100
Y	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 November 2001 (2001-11-30) polymère obtenu dans l'exemple 2 page 15, line 22 - line 30; examples 1,2 page 2, line 24 - line 25 claims 1-29,32,35 ---	1,4-6,8, 10, 12-18, 22-32, 63-90, 108
Y	WO 98/31329 A (OREAL ;MOUGIN NATHALIE (FR)) 23 July 1998 (1998-07-23) page 3, line 9 - line 22 page 7, last line -page 8, line 3; examples 1,2,7-9 page 5, line 22 -page 6, line 15 ---	1-6,8, 12,55, 63-86, 91-100, 108
P,Y	FR 2 832 719 A (OREAL) 30 May 2003 (2003-05-30) claims 1-50 ---	1-6,8, 12,55, 63-86, 91-100, 108
A	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraph '0016! - paragraph '0019! paragraph '0071! claims 1-13; example 6; tables 1,2 ---	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6423306	B2	12-07-2001	US AU CA CN EP JP WO US	2001007654 A1 3705500 A 2362579 A1 1341010 T 1156773 A1 2002537314 A 0049997 A1 2002110573 A1		12-07-2001 14-09-2000 31-08-2000 20-03-2002 28-11-2001 05-11-2002 31-08-2000 15-08-2002
US 6153206	A	28-11-2000		NONE		
FR 2798061	A	09-03-2001	FR EP JP	2798061 A1 1082953 A1 2001089325 A		09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
FR 2809306	A	30-11-2001	FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US	2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1		30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
WO 9831329	A	23-07-1998	CA EP WO JP US	2249478 A1 0909157 A1 9831329 A1 2002501481 T 6126929 A		23-07-1998 21-04-1999 23-07-1998 15-01-2002 03-10-2000
FR 2832719	A	30-05-2003	FR WO US	2832719 A1 03046032 A2 2003124074 A1		30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
DE 10029697	A	20-12-2001	DE AU WO EP US	10029697 A1 7410001 A 0196432 A1 1297041 A1 2004014872 A1		20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
CIB 7	A61K7/025	A61K7/02	C08F265/06	A61K7/48	A61K7/043
A61K7/032					

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 423 306 B2 (MONTES DE OCA MARGARITA ET AL) 23 juillet 2002 (2002-07-23) colonne 3, ligne 64 - colonne 4, ligne 2; revendications 1,4,10-12,18-21,25-27,30,31,34,35 colonne 4, ligne 33 - ligne 61 colonne 1, ligne 52 - ligne 56 colonne 8, ligne 5 - ligne 15; exemple 7 -/-/	1,2, 62-100, 108

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après celle date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventrice par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventrice lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 novembre 2000 (2000-11-28) colonne 2, ligne 51 - ligne 62; revendications 1-19; exemples 1,2 colonne 2, ligne 1 - ligne 24 colonne 4, ligne 62 -colonne 5, ligne 65 colonne 7, ligne 27 - ligne 42 ----	1,3-6, 12-15, 63-67, 82-89, 108
Y	FR 2 798 061 A (OREAL) 9 mars 2001 (2001-03-09)	1,4-6,8, 10, 12-18, 22-32, 63-90, 108
A	page 10, ligne 24 -page 13, ligne 15; revendications 1-25; exemples 2,3,18-22 page 14, ligne 30 -page 15, ligne 9 ----	91-100
Y	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30) polymère obtenu dans l'exemple 2 page 15, ligne 22 - ligne 30; exemples 1,2 page 2, ligne 24 - ligne 25 revendications 1-29,32,35 ----	1,4-6,8, 10, 12-18, 22-32, 63-90, 108
Y	WO 98/31329 A (OREAL ;MOUGIN NATHALIE (FR)) 23 juillet 1998 (1998-07-23) page 3, ligne 9 - ligne 22 page 7, dernière ligne -page 8, ligne 3; exemples 1,2,7-9 page 5, ligne 22 -page 6, ligne 15 ----	1-6,8, 12,55, 63-86, 91-100, 108
P,Y	FR 2 832 719 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30) revendications 1-50 ----	1-6,8, 12,55, 63-86, 91-100, 108
A	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) alinéa '0016! - alinéa '0019! alinéa '0071! revendications 1-13; exemple 6; tableaux 1,2 ----	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6423306	B2	12-07-2001	US AU CA CN EP JP WO US	2001007654 A1 3705500 A 2362579 A1 1341010 T 1156773 A1 2002537314 A 0049997 A1 2002110573 A1		12-07-2001 14-09-2000 31-08-2000 20-03-2002 28-11-2001 05-11-2002 31-08-2000 15-08-2002
US 6153206	A	28-11-2000		AUCUN		
FR 2798061	A	09-03-2001	FR EP JP	2798061 A1 1082953 A1 2001089325 A		09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
FR 2809306	A	30-11-2001	FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US	2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1		30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
WO 9831329	A	23-07-1998	CA EP WO JP US	2249478 A1 0909157 A1 9831329 A1 2002501481 T 6126929 A		23-07-1998 21-04-1999 23-07-1998 15-01-2002 03-10-2000
FR 2832719	A	30-05-2003	FR WO US	2832719 A1 03046032 A2 2003124074 A1		30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
DE 10029697	A	20-12-2001	DE AU WO EP US	10029697 A1 7410001 A 0196432 A1 1297041 A1 2004014872 A1		20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004